

⑫ 公開特許公報(A) 平4-128834

⑬ Int. Cl.

G 03 C 1/685
B 42 D 15/10
G 11 B 7/24

識別記号

5 1 1

A
B

庁内整理番号

8910-2H
6548-2C
7215-5D
7215-5D

⑭ 公開 平成4年(1992)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 平2-250748

⑰ 出 願 平2(1990)9月20日

⑱ 発 明 者 河 本 憲 治 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑲ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 光記録層上に記録・再生光に対して可逆的に透過、不透透に変化する逆フォトリソリズムを有する色素からなる光シャッター層を設けたことを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記光記録シャッター層が紫外光もしくは可視光により作動することを特徴とする請求項(1)記載の光記録媒体。

(3) 前記光シャッター層を透明基板に対して光記録層と反対側に設けたことを特徴とする請求項(1)、(2)記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光記録媒体に係わり、特に光学的に書き込みが可能な光ディスクや光カード等の光記録媒体に関する。

(従来の技術)

近年、各分野に広く用いられている磁気記録媒体に対して高い機能の付加が求められるようになるにつれて、磁気記録媒体より記録容量が大きな記録媒体として光記録媒体が提案されるにいたり、なかでも追加書き込みが可能な光記録媒体は利用範囲が広く要望視されている。

光学的な書き込み情報の記録方法としては、ダイレクト・リード・アフタ・ライト(DRAW)形式のものがある。この形式の記録方法は、記録材料にレーザ光などの放射光を熱として照射して記録材料に物理的、化学的变化を与えることによりデジタル的に記録を行うヒートモード記録であり、記録材料を永久変形させる温度で加熱しない限り記録が消滅することがないという利点がある。

DRAW形式の光記録材料としては、T₆系化合物やアントラキノン系、ナフトキノン系、トリフェニルメタン系、カルボシアニン系、メロシアニン系、アゾ系、アジン系、チアジン系、オキサジン系、フタロシアニン系、ナフトロシアニン

スクワリウム系、インドアニリン系などの有機色素が用いられている。

これらの記録材料はアルゴンレーザや半導体レーザ等による光が照射されると、照射部が昇温、熔融し、この熔融したレーザ照射部とその周辺の熔融していない固化した部分との表面張力の差により、レーザ照射部をその周辺に排除して孔部、すなわちビットを形成する方法が採用されている。

従来からこのようなDRAW形式の光記録材料を利用して追加書き込みが可能な光記録媒体を作製することが考えられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

前記のDRAW形式を適用して追加書き込みが可能な光記録媒体を作成する場合次に述べる問題がある。すなわち、記録再生に光を用いるために記録層は透明基板の上に直接設けられることが多い。このため外部から記録層に焦点が合うように再生装置を調整することにより比較的簡単に記録情報の読みだし書き込みが行えることが問題となっている。

視光を照射することにより、記録・再生光の光シャッター層透過を可能とする。なお、逆フォトリソリズムを有する色素は、室温で数分間放置することにより元の状態に戻る。

さらに光シャッター層を透明基板に対して光記録層と反対側に設けることにより、レーザ光の焦点は光記録層によりいっそう合いにくくなり効果的である。

〔発明の詳述〕

本発明の光記録媒体の基本的な構成を第1図を用いて説明する。

第1図中1は光シャッター層を示し、逆フォトリソミック色素と樹脂バインダーからなる。ここで用いられる逆フォトリソミック色素としてはスピロピラン系、ナフトオキサジン系、スチリル系、アゾ系などの各種逆フォトリソミック色素が考えられるが、なかでも一般式〔1〕で表されるインドリン系スピロピラン化合物が好ましい。

（以下空白）

本発明はこのような事情に基づいてなされたものであり、記録層上に透明基板を介して光シャッター層を設けることにより外部の記録再生装置単独では記録層に直接記録再生を行えなくし、記録内容のセキュリティ性を高めた光記録媒体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

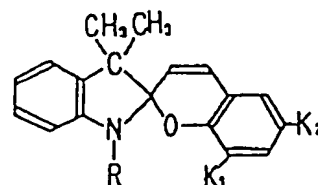
本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであって、光記録層上に記録・再生光に対して可逆的に透過、不透過に変化する逆フォトリソリズムを有する色素からなる光シャッター層を設けたことを特徴とする光記録媒体である。

なお、光記録シャッター層が紫外光もしくは可視光により作動すること、光シャッター層を透明基板に対して光記録層と反対側に設けることも含まれる。

〔作用〕

本発明に係わる光記録媒体は、逆フォトリソリズムを有する色素からなる光シャッター層を有しているため、記録・再生の前に紫外光もしくは可

一般式〔1〕



（Rはアルキル基、K₁、K₂はニトロ基およびシロゲン等の電子吸引基を示す。）

その理由を次に示す。第2図は代表的なインドリン系スピロピラン色素の吸収スペクトルを示す。第2図の実線は通常の状態の吸収スペクトルを示し、点線は可視光が照射されたときの吸収スペクトルを示す。ここで光記録層3の記録再生にアルゴンレーザ光（波長514nm）を用いるとすると光シャッター層1の色素は通常の状態ではレーザ光を吸収することになる。このことにより記録再生装置のレーザ光は光シャッター層に光を透らせるか、もしくは光シャッター層1上にレーザ光の焦点が合ってしまうことにより記録情報を有す

る光記録層3を直接再生・記録することができない。さらにこの光シャッター層1を光記録層3とを透明基板2を介して設けることによりレーザー光の焦点は光記録層3によりいっそう合いにくくなり効果的である。

次に光シャッター層1上からタングステンランプなどにより可視光を照射した場合、光シャッター層の吸収は第2図の点線に示す吸収へと変化しレーザー光に対して吸収を持たなくなる。よって可視光を照射することにより光記録層3に記録再生が行えることになる。

また、本発明の光シャッター層は、逆フエトクロミズムを有する色素からなっているので、室温で数分間放置することにより元の状態、すなわち、光シャッターが閉じた状態に戻るため、特に光シャッターを開じる操作を行う必要がない。

光シャッター層1のバインダーは前記色素を保護する目的と塗工により膜状に形成しやすくするため色素に加えられるもので、アクリル系、ポリスチレン系、エポキシ系、脂肪族ワックス系など

系、ポリスチレン系、ポリエステル系などのシートや板上物があげられる。

〔実施例〕

本発明の光記録媒体を光カードに用いた実施例を第1図を用いて説明する。

光シャッター層1を塗布法により設けるため逆フエトクロミック色素6、8-ジニトロ-1'-オクタデシル、3', 3'-ジメチルスピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン〕とポリアクリル系樹脂（三菱レーヨン社製BR101）を重量比2：1でアセトンに溶解し塗液を調製した。

厚さ0.4mmのポリアクリル基板に熱圧縮形成法により幅3mm深さ0.2mmの室内溝を設け透明基板2を得た。

透明基板2の室内溝と反対側に上記光シャッター層を形成するための塗液をスピンコート法により塗布することにより設け光シャッター層1を得た。

光記録層3としてアジン系色素（関東化学社製

の各種樹脂があげられる。

第1図中2は透明基板を示し通常ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられ、レーザー光にて読みとりの際のトラッキングを可能にするための室内溝（図示せず）が通常設けられている。

第1図中3は光記録層を示し無機Te系化合物やアントラキノン系、ナフトキノン系、トリフェニルメタン系、カルボシアニン系、ノロシアニン系、アゾ系、アジン系、チアジン系、オキサジン系、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、スクワリリウム系、インドアニリン系などの有機色素が用いられる。

第1図中4は保護層を示し光記録層3を保護するため必要に応じて設けられ、通常アクリル系、ポリスチレン系、エポキシ系、ポリウレタン系などの各種樹脂があげられる。

第1図中5は接着層を示しエポキシ系、アクリル系、ウレタン系等の樹脂があげられる。

第1図中6は裏打ち基板を示しポリ塩化ビニル

（ニュートラルレッド）をメタノール1.5%溶液に調製しスピンコート法により透明基板2の室内溝上に設けた。

光記録層3上にポリスチレン系樹脂（三洋化成社製ST-95）をシクロヘキサン20%溶液としスピンコート法により塗布することにより、保護層4を設けた。

さきに設けた保護層4上にエポキシ系接着剤5（チバガイギー社製、商品名アララルダイト）を介して裏打ち基板6（硬質、黒色ポリ塩化ビニル）と貼り合わせ、光カード（光記録媒体）を作成した。

このようにして作製した光カードを記録再生装置を用いアルゴンレーザー（514nm、1KHx）光で記録しようとしたところ、レーザーの焦点が室内溝上の光記録層に合わず装置のトラッキングがとれず記録できなかった。次に光カード上にタングステンランプを当てて同様に記録したところ、光シャッター層が作動し、光記録層上に明瞭なビットを形成し記録ができた。またタングステンラ

ップを当て続けることにより記録部分を再生したところ良好に再生することができた。

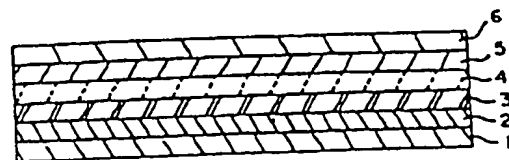
(発明の効果)

以上説明したように本発明により光記録媒体の記録情報が通常の記録再生装置単独では記録再生できなくなることから、記録内容の秘密保持、安全性、セキュリティ性の高い光記録媒体を得ることができる。

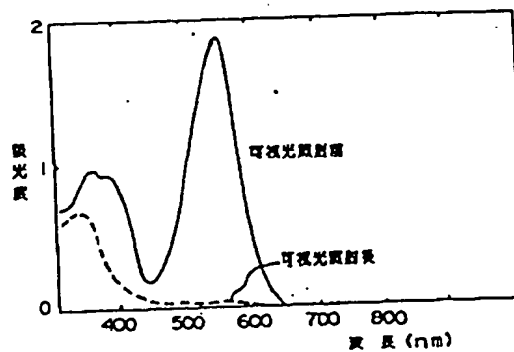
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体の一実施例を示す断面図であり、第2図は本発明で用いる光シャッター層の逆フォトリソミック色素の吸収スペクトルを示すグラフ図である。

- 1…光シャッター層
- 2…透明基板
- 3…光記録層
- 4…保護層
- 5…接着剤層
- 6…裏打ち基板



第 1 図



第 2 図

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Kokai Number: H4-128834

(43) Kokai Publication Date: April 30, 1992

(51) Int. Cl. ⁵	Identification Symbol	JPO File Number
G 03 C 1/685		8910-2H
B 42 D 15/10	511	6548-2C
G 11 B 7/24	A	7215-5D
	B	7215-5D

Request for Examination: Not Requested

Number of Inventions: 3
(4 Pages Total)

(54) Title of the Invention:
OPTICAL RECORDING MEDIUM

(21) Application Number: H2-250748

(22) Filing Date: September 20, 1990

(72) Inventor: Kenji Kawamoto
c/o Toppan Printing Co., Ltd.
5-1, Taito 1-chome
Taito-ku, Tokyo

(71) Applicant: Toppan Printing Co., Ltd.
5-1, Taito 1-chome
Taito-ku, Tokyo

Specification

1. Title of the Invention

OPTICAL RECORDING MEDIUM

2. Claims

(1) An optical recording medium features providing an optical shutter layer containing a dye that has reversible photochromism that reversibly changes to transparent or opaque corresponding to the recording or reproduction light in the optical recording layer.

(2) The optical recording medium of claim 1 features activating the above-mentioned optical recording shutter layer by ultraviolet light or visible light.

(3) The optical recording medium of claim 1 or 2 features providing the above-mentioned optical shutter layer on the side opposite the optical recording layer for the transparent substrate.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Application

The present invention relates to an optical recording medium, particularly to an optical recording medium such as an optical disk or an optical card capable of being written optically.

Prior Art

In the recent search to add improved functions to magnetic recording media which are widely used in various fields, optical recording media are being proposed as the recording media having larger recording capacities than magnetic recording media. Of these, the widespread use of optical recording media that can be written once is expected.

One recording method for optically written information is Direct Read After Write (DRAW). The recording method in this format is heat mode recording that digitally records by irradiating the recording material with radiation such as laser light as the heat to produce physical or chemical changes in the recording material. As long as the heating is not at a temperature that permanently changes the recording material, the advantage is the recording does not disappear.

The optical recording medium for the DRAW format is often an organic dye, such as a Tc compound, anthraquinone dye, naphthoquinone dye, triphenylmethane dye, carboxyanine dye,

merocyanine dye, azo dye, azine dyc, thiazine dyc, oxazine dyc, phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, squarylium dye, or indoaniline dye.

The adopted method irradiates the light from an argon laser or a semiconductor laser, the irradiated parts of these kinds of recording materials increase in temperature and melt, and then based on the difference between the surface tension between the melted, laser irradiated parts and the surrounding, unmelted, solid parts, the laser irradiated parts are removed in the surrounding region to form the holes, namely the pits.

The use of optical recording media having a conventional format, such as DRAW, and the fabrication optical recording media capable of being written once are considered.

Problem To Be Solved by the Invention

The problems to be described next are present when the above-mentioned DRAW format is used and an optical recording medium capable of being written once is fabricated. Specifically, to use light in recording and reproduction, the recording layer is often provided directly on a transparent substrate. The problem is relatively simpler reading and writing of the recorded information by adjusting the reproduction apparatus to focus on the recording layer from the outside.

The present invention was based on this situation and has the objective of no longer having direct recording and reproduction on the recording layer independently in an external recording and reproduction apparatus by providing a light shutter layer with an intervening transparent substrate on the recording layer, and providing an optical recording medium with improved security of its recorded contents.

Means For Solving the Problem

The present invention takes into consideration the problems described above and is an optical recording medium comprised of a light shutter layer consisting of a reversible photochromic dye that reversibly changes to transparent and opaque corresponding to the recording and reproduction light on the optical recording layer.

Activating the optical recording shutter layer by ultraviolet light or visible light and providing a light shutter layer on the side opposite the optical recording layer for the transparent substrate are included.

Operation of the Invention

Since the optical recording medium related to the present invention has a light shutter layer consisting of a reversible photochromic dye, by irradiating ultraviolet light or visible light before recording or reproduction, the light shutter layer can transmit the recording or reproduction light. A reversible photochromic dye returns to its original state by letting it stand for several minutes at room temperature.

Furthermore, providing the light shutter layer on the side opposite the optical recording layer for the transparent substrate has the effect of making it more difficult to focus the laser light due to the optical recording layer.

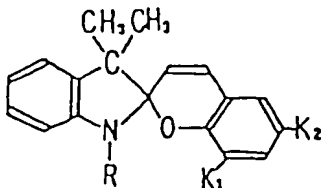
Detailed Description of the Invention

The basic structure of the optical recording medium of the present invention is explained using Figure 1.

Number 1 in Figure 1 indicates the light shutter layer and contains a reversible photochromic dye and a resin binder. Although various reversible photochromic dyes, such as spiropyran dyes, naphthoquinazine dyes, styryl dyes, or azo dyes, are considered for the reversible photochromic dye used here, of these, the indoline spiropyran compound represented by the general formula [1] is preferred.

(Blank space below)

General Formula (1)



(R is the alkyl group. K_1 and K_2 indicate electron absorbing groups, such as nitro groups, cyanogen groups, and halogen groups.)

The reason is described next. Figure 2 shows a representative absorption spectrum of indoline spiropyran. The solid line in Figure 2 indicates the absorption spectrum in the normal state. The dotted line indicates the absorption spectrum when visible light was irradiated. When

argon laser light (514 nm wavelength) is used for recording and reproduction in the optical recording layer 3, the dye in the light shutter layer 1 is in the normal state and absorbs the laser light. Therefore, the laser light from the recording and reproduction apparatus cannot directly record or reproduce the optical recording layer 3 that holds the recorded information because the light is blocked by the light shutter layer, or the laser light is focused on the light shutter layer 1. Furthermore, providing this light shutter layer 1 and the optical recording layer 3 with an intervening transparent substrate 2 has the effect of making focusing the laser light on the optical recording layer 3 more difficult to achieve.

Next, when visible light is irradiated from a tungsten lamp above the light shutter layer 1, the absorption in the light shutter layer changes to the absorption indicated by the dotted line in Figure 2 and no longer absorbs the laser light. Therefore, by irradiating visible light, recording and reproduction become possible in the optical recording layer 3.

Additionally, since the light shutter layer of the present invention contains a reversible photochromic dye, the original state, that is, the state in which the light shutter was closed, is restored by letting it stand for several minutes at room temperature. Therefore, the operation of closing the light shutter is not particularly needed.

Since the binder in the light shutter layer 1 has the objective of protecting the dye and is added to the dye to ease forming the film by a coating process, various resins, such as the alkyl group, polystyrene group, epoxy group, or fatty wax group, are available.

Number 2 in Figure 1 shows the transparent substrate. Ordinary polycarbonate resin, alkyl resin, epoxy resin, and polyester resin are used. Guide grooves (not shown) are usually provided to enable tracking when using laser light to read.

Number 3 in Figure 1 shows the optical recording layer. The inorganic Te compound or an organic dye such as an anthraquinone dye, naphthoquinone dye, triphenylmethane dye, carboxyanine dye, merocyanine dye, azo dye, azine dye, thiazine dye, oxazine dye, phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, squarylium dye, or indoaniline dye.

Number 4 in Figure 1 shows the protective layer which is provided when needed to protect the optical recording layer 3. Usually, various resins, such as the alkyl group, polystyrene group, epoxy group, or polyurethane group, are used.

Number 5 in Figure 1 shows the adhesive layer. Resins, such as the epoxy group, acrylic group, or urethane group, are available.

Number 6 in Figure 1 shows the backing substrate. A sheet or a plate, such as a

polyvinyl chloride group, polystyrene group, or polyester group, is available.

Embodiments

The optical recording medium of the present invention is explained using Figure 1 of an embodiment using an optical card.

Reversible photochromic dye 6,8-dinitro-1'-octadecyl, 3',3'-dimethylspiro [2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] and polyacrylic resin (BR101 manufactured by Mitsubishi Rayon Co.) to provide the light shutter layer 1 by a coating method have a weight ratio of 2:1 and are dissolved in acetone to adjust the coating.

By using a heat pressure forming method on the polyacrylic substrate having a 0.4 mm thickness, a guide groove with a 3 μ m width and a 0.2 μ m depth is provided to obtain the transparent substrate 2.

The light shutter layer 1 is obtained by spin coating the coating for forming the light shutter layer on the side opposite the guide groove in the transparent substrate 2.

An azine dye (Neutral Red manufactured by Kanto Kagaku Co., Ltd.) as the optical recording layer 3 is adjusted to a 1.5% methanol solution and provided on the guide grooves of the transparent substrate 2 by spin coating.

The polystyrene resin (ST-95 manufactured by Sansho Kasei Co., Ltd.) on the optical recording layer 3 is a 20% cyclohexane solution and is applied by spin coating to obtain the protective layer 4.

Furthermore, the backing substrate 6 (hard, black polyvinyl chloride) is pasted on the protective layer 4 provided earlier with epoxy adhesive 5 (Araldite manufactured by Chiba-Geigy Co.) in between to create the optical card (optical recording medium).

When the optical card fabricated in this way will be recorded by light from an argon laser (514 nm, 1 KHz) by using a recording and reproduction apparatus, the focus of the laser is not achieved on the optical recording layer on the guide grooves, and the apparatus does not track, so recording is not possible. When recording was performed similar to when a tungsten lamp illuminates the optical card, the light shutter layer is activated, well-defined pits are formed on the optical recording layer, and recording is possible. In addition, by having the tungsten lamp continue to illuminate, excellent reproduction was possible when reproducing the recorded part.

Effects of the Invention

According to the present invention as described above, because the recorded information of the optical recording medium can no longer be reproduced independently on an ordinary recording and reproduction apparatus, maintaining the secrecy of the recorded contents, and safe and highly secure optical recording media can be attained.

4. Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a cross-sectional view of one embodiment of the optical recording medium of the present invention. Figure 2 is a graph showing the absorption spectra of the reversible photochromic dye in the light shutter layer used in the present invention.

- 1 light shutter layer
- 2 transparent substrate
- 3 optical recording layer
- 4 protective layer
- 5 adhesive layer
- 6 backing substrate

Figure 1

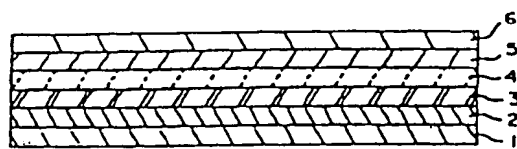


Figure 2

- 1. Degree of Light Absorption
- 2. Before Irradiation by Visible Light
- 3. After Irradiation by Visible Light
- 4. Wavelength (nm)

